




Preparation of an aqueous solution of free hydroxylamine

Patent number: JP2001513479T
Publication date: 2001-09-04
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: **C01B21/14; C01B21/00;** (IPC1-7): C01B21/14
- european: C01B21/14B8
Application number: JP20000507180T 19980804
Priority number(s): DE19971033681 19970804; WO1998EP04850 19980804

Also published as:

 WO9907637 (A1)
 EP1012114 (A1)
 US6299734 (B1)
 DE19733681 (A1)
 CA2299475 (A1)

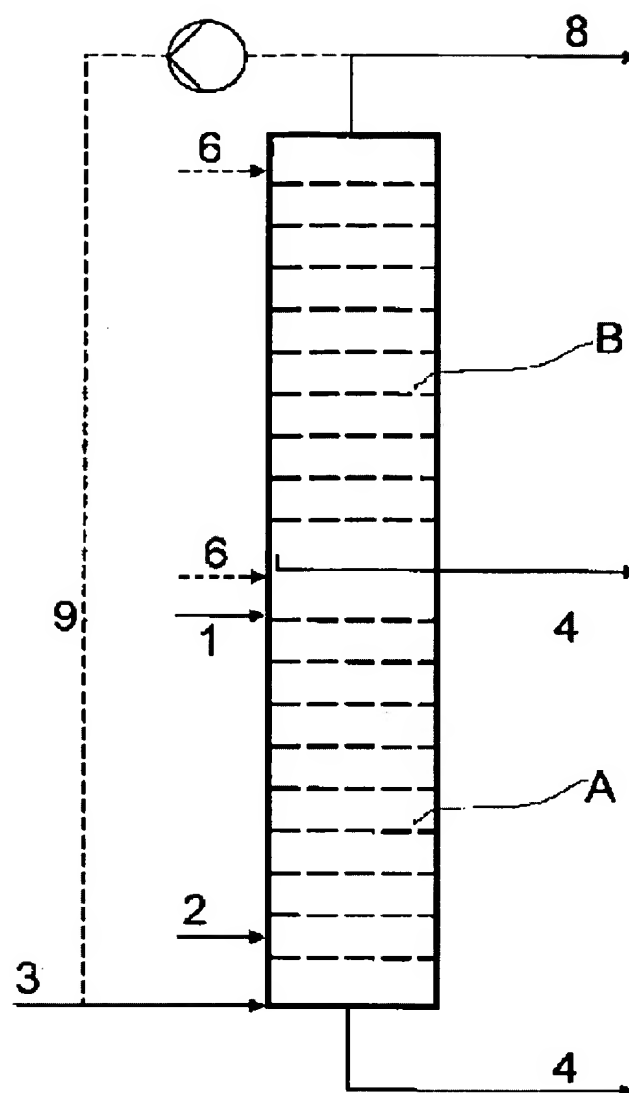
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2001513479T

Abstract of corresponding document: **US6299734**

An aqueous solution of free hydroxylamine is prepared by treating a hydroxylammonium salt with ammonia by the countercurrent method in a stripping column by a process in which hydroxylamine is liberated and at the same time the solution obtained is separated by distillation into an aqueous hydroxylamine solution and a salt fraction. The novel process can be carried out in a simple and gentle manner and on a large scale. The danger of decomposition is minimized owing to the low thermal load, the low concentration of hydroxylamine and the short residence time in the process.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-513479

(P2001-513479A)

(43) 公表日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 21/14

識別記号

F I

C 0 1 B 21/14

テーマコード (参考)

Z

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-507180(P2000-507180)
(86) (22) 出願日 平成10年8月4日 (1998.8.4)
(85) 翻訳文提出日 平成12年2月4日 (2000.2.4)
(86) 国際出願番号 PCT/EP 98/04850
(87) 国際公開番号 WO 99/07637
(87) 国際公開日 平成11年2月18日 (1999.2.18)
(31) 優先権主張番号 1 9 7 3 3 6 8 1. 7
(32) 優先日 平成9年8月4日 (1997.8.4)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国, デー-67056 ルート
ビヒシャフェン (番地なし)
(72) 発明者 ヴァッツェンベルガー, オットー
ドイツ, D-68199、マンハイム、ゼダン
シュトラーセ、15
(72) 発明者 マウァ, ベーター
ドイツ, D-67169、カルシュタット、イ
ム、モーゼンボルン、33
(74) 代理人 弁理士 江藤 聡明

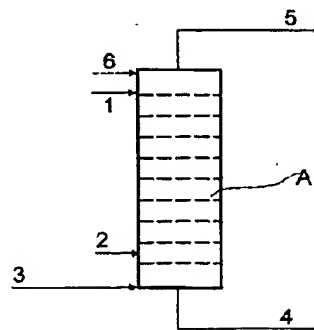
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遊離ヒドロキシルアミン水溶液の製造方法

(57) 【要約】

遊離ヒドロキシルアミン水溶液が、ヒドロキシルアンモニウム塩を、ヒドロキシルアミン遊離方法により、ストリップングカラム中において、対向流法で、アンモニアにより処理され、同時に生成溶液が、蒸留により、ヒドロキシルアミン水溶液と、塩留分とに分離されることにより製造される。この新規方法は、簡単かつ穏和な態様で、かつ大規模に行われ得る。その分解の危険性は、低い熱負荷、ヒドロキシルアミンの低い濃度及びこの製造方法における短い滞留時間により、著しく低減される。

FIG.1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシルアンモニウム塩溶液を塩基で処理し、これにより得られる溶液を蒸留によりヒドロキシルアミン水溶液と、塩留分とに分離することによって、遊離ヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法であって、上記溶液を、対向流法により塩基としてのアンモニアもしくはアンモニア水で処理し、同時に上記分離を水又は水蒸気で行うことを特徴とする方法。

【請求項2】 対向流処理及び蒸留による分離が、ストリッピングカラムにより行われることを特徴とする、請求項1の方法。

【請求項3】 水又は水蒸気及びアンモニア又はアンモニア水を、カラム底部に導入することにより、生成溶液を対向流法により処理することを特徴とする、請求項2の方法。

【請求項4】 ヒドロキシルアミン水溶液を、ストリッピングカラム頂部から取り出すことを特徴とする、請求項2又は3の方法。

【請求項5】 ストリッピングカラムを、5から300、ことに10から110 kPaで操作することを特徴とする、請求項2から4のいずれかの方法。

【請求項6】 生成ヒドロキシルアミン水溶液を、蒸留カラムで濃縮させることを特徴とする、上記各請求項のいずれかの方法。

【請求項7】 蒸留カラムを1から200、ことに10から110 kPaで操作することを特徴とする、請求項6の方法。

【請求項8】 蒸留カラム頂部から取り出した水を、必要であれば気相形態で、ストリッピングカラム底部に循環返送することを特徴とする、請求項6又は7の方法。

【請求項9】 塩溶液から遊離ヒドロキシルアミンをストリップし、このヒドロキシルアミン溶液を濃縮する処理を、ストリッピング／蒸留カラムで行うことを特徴とする、請求項6の方法。

【請求項10】 濃縮されたヒドロキシルアミン溶液の除去を、塩溶液のカラム給送部分から上方の1ないし3棚段で行い、水の取り出しをカラム頂部から、塩留分の取り出しをカラム底部から行うことを特徴とする、請求項9の方法。

【請求項11】 対分解安定剤を、遊離ヒドロキシルアミンを含有するすべ

ての溶液に添加することを特徴とする、上記各請求項のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、金属イオンを含まない遊離ヒドロキシルアミン水溶液の製造方法に関する。

【0002】

ヒドロキシルアミンは、化学工業における重要な中間生成物である。しかしながら、これは、眼、皮膚、粘膜を刺激し、アレルギー感起の可能性もあるのでその取扱には特別な注意が必要である。ことに、これは熱的に不安定であり、特に金属イオンの存在下において、比較的高濃度の強塩基性媒体中で、徐々に、又は爆発的に分解する。

【0003】

ヒドロキシルアミンは、ヒドロキシルアンモニウム塩、通常、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとして工業的に大規模に製造され、又この形態で使用される。しかしながら、遊離ヒドロキシルアミンの、塩及び金属イオンを含まない著しく高い濃度の水溶液を使用することがしばしば必要である。上述した問題、ことにヒドロキシルアミンの不安定性の問題を回避するために、この分野の技術者は、塩を含まないヒドロキシルアミン溶液の回収において、蒸留可能物質を濃縮するための大規模な化学的慣用の方法、例えば蒸留法を採用することは回避して来た。ヒドロキシルアミンの蒸留は、実験室的規模においてすら極めて危険であるとされている。例えば、1984年、エコメート、フェルラーク社刊、ロート／ウェラーの「ゲフェルリッヘ、ヘーミッシェ、レアクチオーネン」の3頁を参照されたい。従って、ヒドロキシルアミンの工業的規模の蒸留は、技術的文献においてさえ考慮することはなかった。したがって、これに代わる特殊な方法が採用されて来たが、これらの方法はすべて重大な欠点を有する。

【0004】

そこで、イオン交換体を使用して、遊離ヒドロキシルアミンをその塩水溶液から分離する試みがなされた。例えばUS-A4147623号明細書、EP-A1787号、同237052号各公報、Z. Anorg. Ch. 288 (1956) 28-35頁を参照されたい。しかしながら、このような方法は、低い時空

収率で、単に溶液を希釈するに過ぎない。しかも、ヒドロキシルアミンは多くのイオン交換体と反応し、あるいはこれらにより分解される。

【0005】

例えば、DE-A3347259号、JP-A12371号、同12372号各公報には、半透膜が設けられている電解槽において、ヒドロキシルアンモニウム塩水溶液を電気分解する方法が記載されている。しかしながら、この方法は技術的に複雑であって、高コストを必要とし、現在に至るもなお工業的に確立されるに至っていない。

【0006】

DE-A3528463号公報は、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、又は酸化バリウムで処理し、不溶性のアルカリ土類金属硫酸塩を除去することにより、硫酸ヒドロキシルアンモニウムから、遊離ヒドロキシルアミンを製造する方法を開示している。しかしながら、この方法では、微細粉状態で得られる硫酸塩の除去が極めて困難である。更に、酸化カルシウム又は水酸化カルシウムが使用される場合、遊離ヒドロキシルアミンは、硫酸カルシウムの比較的良好な可溶性のために、好ましくない大量のイオンを依然として含有している。又、ストロンチウム化合物、バリウム化合物が使用される場合、そのコストは比較的高く、ことにその毒性の故に、工業的製造方法として好ましくない。

【0007】

DE-A1247282号公報には、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを、溶媒としてのアルコール中においてアンモニアと反応させ、硫酸アンモニウムを除去することにより、遊離ヒドロキシルアミンのアルコール溶液を得る方法が記載されている。同様の方法には、EP-A108294号公報にも記載されている。しかしながら、アルコール溶液は、多くの用途において適当ではなく、又好ましくない。例えばその燃焼性の故に、アルコール溶液処理の間に特別の注意を払う必要がある。更に、使用されたアルコールは、原則的に高コストの処理で回収されねばならない。比較的大量のアルコールを廃水処理設備ないし下水に排出することは禁止されているからである。

【0008】

D E - A 3 6 0 1 8 0 3 号公報には、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを、低級アルコール中において、アンモニアと反応させ、析出沈殿する硫酸アンモニウムを濾別し、遊離ヒドロキシルアミンのアルコール溶液に添加し、これにより得られる溶液からアルコールを蒸留除去する方法が記載されている。しかしながら、上述したアルコールによる処理の欠点はこの方法にも該当する。更に、アルコールの燃焼性と関連してヒドロキシルアミンの不安定性は、特別な注意が最後の蒸留処理において必要とされる。上述したすべての従来方法に共通している点は、工業的实施には不適當であること、あるいは付随的な安全のためコストが極めて高額なことである。

【0009】

ほぼ65℃より高い温度は、ヒドロキシルアミンの分解にとって臨界的であるとされている。示差熱分析において、50質量%濃度のヒドロキシルアミン水溶液（ガラス製のつぼ中）の当初温度は、70℃として測定された。約2.2 kJ / g の50質量%濃度溶液の発熱量は、その物質の高い熱ポテンシャルを確認するものである。示差熱分析は、熱安定性及び熱ポテンシャルを評価するために使用される微少熱分析法である。当初温度は、30℃で出発し、1 K / 分の加熱速度で、問題の発熱反応が試料中に生じた時の最低雰囲気温度である。安全上の理由から、処理温度は、この当初温度より低くなされるべきである。

【0010】

従って、U S - A 4 9 5 6 1 6 8 号明細書には、硝酸ヒドロキシルアミンの製造に関連して、硫酸ヒドロキシルアミンのアルコール懸濁液は、65℃を超えない温度で製造されることが記載されている。この懸濁液は、次いで、ヒドロキシルアミンアルコール溶液を調製するために65℃又はそれ以下の温度でアンモニアにより処理される。

【0011】

又U S - A 5 4 7 2 6 7 9 号明細書には、硫酸ヒドロキシルアミンを、約60℃までの温度で、適当な塩基と反応させることにより、アルコールを含まないヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法が記載されている。これにより得られる混合物は、65℃より低い温度で、減圧下において蒸留に附される。固体残渣（

ヒドロキシルアミン遊離に際して形成される塩)及び留出物としての、16から23質量%のヒドロキシルアミンを含有するヒドロキシルアミン水溶液が得られる。しかしながら、この方法は、減圧下において行われ、しかも、温度を極めて慎重に制御しなければならない欠点を有する。この方法は、更に以下の不利点を有する。

【0012】

析出沈殿物は、この固体の処理を必要ならしめ、従って、連続的方法においては、この固体は連続的に除去されねばならない。この固体が、例えば硫酸ナトリウムのようにケーキを形成する場合には、厄介な技術的課題をもたらす。

【0013】

蒸留乾燥の場合には、ロウボイラーとしてまず水が蒸留除去される。そこでハイボイラーとしてのヒドロキシルアミンの濃度は増大する。前述したように、ヒドロキシルアミンの濃度の増大と共に、その分野の傾向も増大する。従って、処理の間にヒドロキシルアミンのロスが増大する。又ヒドロキシルアミンの高濃度の故に、爆発的分解の生起する畏れは絶えず増大する。純粋なヒドロキシルアミンの場合、又はヒドロキシルアミンが70質量%より高い濃度の場合、熱分解が爆発的であることはよく知られているところである。従って、この方法には、適当な安全対策を講じなければならない。

【0014】

更に、残留固体分は、依然としてヒドロキシルアミン残渣(表面において吸収されているヒドロキシルアミン分、固体粒子の孔隙中に在るヒドロキシルアミン分)を含有しており、従って、このような固体分は汚染問題を生じない、それ自体特殊な廃棄処理に附されねばならない。

【0015】

従って、この蒸留方法は、大規模な工業的方法で有利に実施され得るものではない。

【0016】

WO97/22551号公報には、遊離ヒドロキシルアミノンの水溶液を製造する方法が記載されている。これによれば、ヒドロキシルアンモニウム塩を、水

中において、適当な塩基で処理し、生成溶液から可溶性組成分を分離し、残存溶液を、80℃を超える温度で蒸留して、ヒドロキシルアミン水溶液留分と、塩留分とに分離し、必要に応じてこのヒドロキシルアミン水溶液を、蒸留塔塔頂から水分を除去することにより、濃縮する。

【 0 0 1 7 】

ヒドロキシルアミンを遊離させるために強塩基を使用する場合には、遊離ヒドロキシルアミンが十分な収率で得られる。この方法において、経済的理由から、強塩基として低コストの水酸化ナトリウム溶液が使用される。その結果、ヒドロキシルアミン遊離の副生成物として、硫酸ナトリウムが形成される。遊離されたヒドロキシルアミンは、水蒸気によるストリッピング処理で、塩溶液から単離される。ストリッピングカラムへの給送材料は、カラムの目詰まりを回避するため、固体分（析出塩分）を含有してはならない。そこで、この方法において、水酸化ナトリウム水溶液を使用する場合、ヒドロキシルアミン水溶液における硫酸ナトリウムの溶解性は制約を受ける。約10質量%濃度のヒドロキシルアミン水溶液中における硫酸ナトリウムの溶解性は、100℃において、ほぼ24質量%である。このように低い溶解性の故に、溶液中における遊離ヒドロキシルの濃度も、固体分の分離処理手段を上流において設けない限り、約10質量%程度に制約される。ヒドロキシルアミンの易分解性、その活性化効果及び硫酸ナトリウムのケーキ形成傾向のために、この方法の工業的实施は、全く不可能ではないにしても、回避されるべきである。

【 0 0 1 8 】

硫酸ナトリウムの溶解性により制約されるヒドロキシルアンモニウム濃度は、工業的プラント達成可能な最大キャパシティを制約する。更に、水酸化ナトリウムの強塩基としての使用は、たとえ少量であるにしても、金属イオン（ナトリウムイオン）を常に含有する生成物をもたらす。この公知方法において、塩基として廉価なアンモニウムを使用し得るならば、この方法は、技術的、経済的に著しい利点をもたらさうる筈である。更に、中和により得られる硫酸アンモニウムは、有用な肥料として利用し得る筈である。しかしながら、硫酸アンモニウムは、無用の不純物として廃棄されねばならない。ヒドロキシルアミンを遊離させるた

めの塩基としてアンモニアを使用することにより、目的生成物中への金属イオンの混入も自動的に回避され得る。

【 0 0 1 9 】

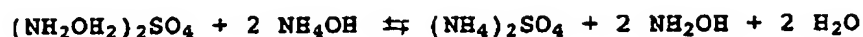
しかしながら、アンモニアは、水酸化ナトリウム溶液よりもはるかに弱い塩基であって、ヒドロキシルアミンは、水酸化ナトリウム水溶液の使用により、硫酸ヒドロキシルアンモニウムと代替され得るが、これは、アンモニアでは達成され得ない。

【 0 0 2 0 】

下式

【 0 0 2 1 】

【化1】



【 0 0 2 2 】

によれば、存在するヒドロキシルアミンの約60から70%のみが遊離されるに過ぎない。残余のものが硫酸塩として結合された状態で存続する。すなわち、上述したストリッピング法では、ヒドロキシルアミンは、60-70%の収率で得られるに過ぎない。30%以上のヒドロキシルアミンが、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとして、ストリッピングカラムの塔底から排出され、高コストを必要とする廃水処理に附されねばならない。従って、アンモニアの使用は、この簡単なストリッピング法における経済的代替法になり得ない。

【 0 0 2 3 】

そこで、本発明の目的とするところは、金属イオンを含有しないヒドロキシルアミンの完全な遊離及び単離のために廉価なアンモニアの使用を許容し、簡単にかつ工業的規模において、実施され得る、遊離ヒドロキシルアミンの、金属イオンを含有しない水溶液を製造するための方法を提供することである。

【 0 0 2 4 】

しかるに、この目的は、水性相におけるヒドロキシルアンモニウム塩を、対向流法でアンモニアにより処理し、同時にこれにより得られる溶液を、水蒸気によるストリッピング法で、ヒドロキシルアミン水溶液と塩留分とに分離することに

より達成されることが本発明者らにより見出された。

【 0 0 2 5 】

従って、本発明は、ヒドロキシルアンモニウム塩溶液を塩基で処理し、これにより得られる溶液を蒸留によりヒドロキシルアミン水溶液と、塩留分とに分離することによって、遊離ヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法であって、上記溶液を、対向流法により塩基としてのアンモニアもしくはアンモニア水で処理し、同時に上記分離を水及び／又は水蒸気で行うことを特徴とする方法に関する。

【 0 0 2 6 】

使用されるヒドロキシルアンモニウム塩は、一般的に、鉱酸、例えば硫酸、磷酸、塩酸の塩であり、通常、その水溶液として使用される。

【 0 0 2 7 】

ヒドロキシルアンモニウム塩は、水溶液の形態で、アンモニアないしアンモニア水により対向流法で処理される。アンモニアの代わりに、他の揮発性塩基も使用され得る。その具体例として、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのようなモノ、ジもしくはトリアルキルアミン、ジエタノールアミンのようなモノ、ジもしくはトリアルカノールアミン、ピロリジン、ピペリジンのような環式アミンが挙げられる。塩基の使用量は、ヒドロキシルアンモニウム塩が完全に、もしくは少なくとも大部分が遊離ヒドロキシルアミンに転化されるように選定される。この処理は、バッチ式で、又は連続的に、約10から120℃の温度で行われる。これにより、遊離ヒドロキシルアミンを含有する水溶液と、塩基カチオン及びヒドロキシルアンモニウム塩中に存在していた酸アニオンから成るヒドロキシルアミン非含有溶液とが得られる。

【 0 0 2 8 】

ヒドロキシルアミンの遊離と、生成溶液の、ヒドロキシルアミン水溶液及び塩留分への分離とは、ストリップングカラム（ストリップング／反応カラム）を使用する対向流法によりアンモニア及び水蒸気で処理することにより行われる。このカラムは、慣用の棚段、例えば目皿板（もしくは網目板）、泡鐘板、ないし慣用の充填物、例えばラシッヒリング、ボールリング、くら状体を具備し、10か

ら60の理論棚段を有するものが好ましい。安定剤などを添加したヒドロキシルアンモニウム塩溶液は、カラム頂部（充填物上方部分ないし、上方棚段）に直接的に給送される。

【0029】

ストリッピングカラム中における溶液の中和及び分離は、塩留分がカラム底部で取り出され、ヒドロキシルアミン水溶液が給送棚段の高さレベル又は上方で取り出され得るように行われる。これを実現するためには、処理されるべきヒドロキシルアンモニウム塩溶液が、アンモニアもしくはアンモニア水及び／又は水蒸気の対向流中を貫通、走過して、塔底に到達するようになされる必要がある。水及び／又はアンモニア水が貫通、走過する場合、水溶液を蒸発させるため、塔底は熱交換器で適当に加熱する必要がある。アンモニア水を使用する場合、走過させる水蒸気の量は、減少させるか、あるいはその導入を節減する必要がある。塔底の加熱はその後に行われ得る。

【0030】

給送される溶液中の硫酸ヒドロキシルアンモニウムの濃度が5から80質量％である場合、水ないし水蒸気の流動速度は、給送速度の1から8倍、ことに1から5倍になされる。導入される水蒸気の温度は、一般的に80から180℃である。

【0031】

又、ストリッピング／反応カラム中の圧力は、一般的に5から300kPa（0.05から3バール）、好ましくは10から110kPa（0.5から1.1バール）、ことに大気圧になされる。ヒドロキシルアミンの意図される最終濃度が高い程、蒸留は穏和（低温、低圧）に行われねばならない。蒸留は連続的又はバッチ式で行われ得る。

【0032】

蒸留カラム塔頂から取り出される水ないし蒸気は循環させて、圧縮ないし過熱後、ストリッピング蒸気として、直ちに塔底に返送してもよく、あるいは廃水処理されるべき廃水として一旦排出してもよい。

【0033】

帯同された水滴を分離するための手段を給送棚段上方に設けることもできる。

【 0 0 3 4 】

ことに好ましい実施態様において、アンモニアによる中和は、対向流法で、塩溶液からのヒドロキシルアミンのストリッピングは、唯1個のカラム、すなわちストリッピング／反応／蒸留カラムにおけるヒドロキシルアミン溶液の部分的濃縮と併行して行われる。水は塔頂から留去され、濃縮されたヒドロキシルアミン溶液は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含有する塩溶液の1から3棚段上方から除去される。塩溶液はカラムのほぼ中間（塔底からほぼ10から40理論棚板上方）から排出される。必要な量のアンモニアないしアンモニア水が、直接、塔底に、あるいはこれから1ないし5棚段上方に給送される。この後者の方が、アンモニア給送点から下方の棚段が、アンモニアを塔底排出溶液から完全に分離する点において好ましい。

【 0 0 3 5 】

ヒドロキシルアミンを含有しない塩留分は、コラム塔生成物として取り出される。このストリッピング／反応／蒸留カラムの理論棚段数は、一般的に20から50であって、精留部分の環流比は0.5から3に調整される。ストリッピング／反応／蒸留カラムは、上述したように操作される。

【 0 0 3 6 】

本発明による新規方法は、処理が簡単かつ穏和な態様で行われ得る点に在る。金属イオンの導入は確実に回避され、燃焼性物質と固体分の使用も回避される。又ヒドロキシルアミンの濃度は処理全般にわたって低くなされる。これは、例えばストリッピング／反応カラム及び／ストリッピング／反応／蒸留カラムにおいて30質量％より低い。これらカラムの操作モードのために、液の保留は最小限に止められ、又方法の全般を通じて滞留時間は短い。又これらカラムの操作モードにより比較的高い圧、ことに大気圧の採用が可能ならしめられる。

【 0 0 3 7 】

比較的小さい滞留時間の故に、これらカラム中におけるヒドロキシルアミンの遊離も、安定剤を添加することなく行われ得る。生起する分解も、安定化された溶液の場合に比べて僅かに高い程度に止まる。適当な安定剤の添加は、例えばW O

97/22551号公報に記載されているように、ヒドロキシルアミンの分解を最少限度に減少させ得る。

【 0 0 3 8 】

ヒドロキシルアミン高濃度も、蒸留カラムにおける濃縮処理の間において認められるに過ぎない。又ヒドロキシルアミン濃度は、必要に応じて、例えば30から70質量%の間に調整され得る。分解のおそれを軽減するために、本発明方法においても、蒸留されるべき溶液に添加するのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明方法を実施するための装置は、例えばガラス、セラミック、プラスチックのような非金属材料から構成され得る。これにより、金属イオンにより開始される分解も抑止される。全く意外にも、本発明実施装置は、ヒドロキシルアミンの認め得る程度の分解をもたらすことなく、白金、金のような金属材料で構成され得ることが見出された。

【 0 0 4 0 】

簡単であり、同時に安全な処理態様のために、本発明方法を工業的に実施するためにも、僅かな額の投資を必要とするに過ぎない。更に、本発明方法の実施は、必要に応じてその規模を拡大し得る。

【 0 0 4 1 】

以下において、添付図面1及び2を参照して本発明を更に具体的に説明する。

【 0 0 4 2 】

図1において、ヒドロキシルアミンの遊離及び単離は、ストリッピング／反応カラムAで行われ、ヒドロキシルアンモニウム塩の溶液1はその塔頂に給送される。アンモニア2及び水蒸気3は、塔底に導入される。分離は、実質的にヒドロキシルアミンを含有しない塩溶液4を塔底から、塩を含有しない、水性ヒドロキシルアミン留分（気相もしくは液相）を塔頂から、それぞれ取り出すことにより行われる。必要に応じて、安定剤6を、ストリッピングカラム頂部に設け得る。

【 0 0 4 3 】

図2において、ヒドロキシルアミン塩溶液1は、ストリッピング／反応／蒸留カラムA+Bに給送される。カラム下方部分は、ストリッピング帯域Aと、蒸留

帯域 8 の上方部分とから成り、上記ヒドロキシルアンモニウム塩溶液 1 は、これら両帯域の中間部分、すなわちストリッピング帯域 A の頂部に給送される。このストリッピング／反応／蒸留カラムにおいて、ヒドロキシルアミンの遊離と分離は、ヒドロキシルアミンを含まない塩の液 4 が塔底から取り出され、ヒドロキシルアミンを含まない水 8 が塔頂から取り出されることにより行われる。5 から 60 質量％濃度の、塩を含まないヒドロキシルアミン溶液は、側方取出口から排出される。必要に応じて、ストリッピングカラム A の頂部 6 及び／又は蒸留カラム B の頂部 7 に添加され得る。

【 0 0 4 4 】

実験は、攪拌反応器、ガラス製ストリッピングカラム、その下流に設けられ、貯槽、計量ポンプ、生成物貯槽、水蒸気のカラム底部、下流凝縮器への導管などを具備するガラス製蒸留カラムを有する実験装置により行われた。ストリッピングカラムは、内径 50 mm、高さ 3000 mm のものを使用し、これに 5 mm 径の充填体を充填した。蒸留カラムは、二重ジャケットカラムとし、内径 45 mm、高さ 2.5 m のものを使用し、5 mm 径の充填体を充填した。

【 0 0 4 5 】

出発材料としては、25 質量％濃度の硫酸ヒドロキシルアンモニウム塩溶液を使用した。この溶液には、必要に応じて安定剤を添加した。対比実験例においては、この塩溶液は、ポンプにより 100 ml 内容積のガラス製攪拌反応器中に連続的に給送し、従って排出物流も連続的に流出した。同時に、塩基も、pH 値で検知し得る所望の中和点をもたらすに十分な量で、ポンプを介して攪拌反応器中に添加された。

【 0 0 4 6 】

塩基ヒドロキシルアミンは、水酸化ナトリウム溶液ないしアンモニアとの反応により遊離させた。

【 0 0 4 7 】

遊離塩基ヒドロキシルアミンは、ストリッピングカラム中において、塩水溶液から水蒸気によりストリップされた（給送量 1 kg 当たり約 1 から 6 kg）。水蒸気は、カラム底部中に直接的に導入され、塩溶液はカラム底部から連続的に取

り出された。

【 0 0 4 8 】

約 2 から 1 0 質量 % のヒドロキシルアミンを含有する、ストリッピングカラムから排出される蒸気は、下流の蒸留カラムの最下段棚板に導入された。留出物（実質上ヒドロキシルアミンを含まない水）は、蒸留カラム塔頂から取り出された。留出物一部は、カラムに環流、返還された。ヒドロキシルアミン水溶液（3 から 4 0 質量 % のヒドロキシルアミンを含有）は、塔底から取り出された。

【 0 0 4 9 】

対比例 1

水酸化ナトリウムを使用して、硫酸ヒドロキシルアンモニウムからヒドロキシルアミンを形成し、次いでカラム中において、硫酸ナトリウムからこのヒドロキシルアミンの水溶液を水蒸気でストリッピング処理することにより遊離ヒドロキシルアミンを得る場合。

【 0 0 5 0 】

1 0 1 2 g / h の安定化された硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液と、2 9 6 g / h の 5 0 質量 % 濃度水酸化ナトリウム溶液とを、攪拌反応器中において連続的に混合し、排出された溶液をストリッピングカラム塔頂に直接導入した。この給送溶液には、約 8 . 2 質量 % のヒドロキシルアミンが含有されていた。又、3 5 0 0 g / h の水蒸気がストリッピングカラム塔底に給送された。この処理は、大気圧下において約 0 . 6 の環流比で行われた。蒸留カラム塔底は加熱せず、塔底液状生成物を排出し、冷却し、捕集した。これには約 7 質量 % のヒドロキシルアミンが含有されていた。又ストリッピングカラム塔底からの排出溶液には、0 . 2 質量 % のヒドロキシルアミンが含有されていた。実験室装置全体におけるヒドロキシルアミンのロスは、その分解の結果として約 3 . 3 質量 % に達し、ヒドロキシルアミン収率は 9 4 質量 % であった。

【 0 0 5 1 】

対比例 2

アンモニアを使用して、硫酸ヒドロキシルアンモニウムからヒドロキシルアミンを形成し、次いでヒドロキシルアミン水溶液を、カラム内におけるストリッピ

ング処理により硫酸アンモニウムから分離することにより遊離ヒドロキシルアミンを得る場合。

【 0 0 5 2 】

上記対比例 1 と同様の処理を反覆した。ただし、710 g / h の硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液と、541 g / h のアンモニア水 NH_3 (24.9 質量%を含有) とを使用した。この給送溶液には約 6.1 質量%のヒドロキシルアンモニウムが含有されていた。本対比例における諸条件、pH 値、温度、圧力は上述対比例 1 と同じに設定した。蒸留カラム底部からの排出液には、約 3.3 質量%のヒドロキシルアミンが含有されていた。他方において、ストリッピングカラム底部からの排出溶液には約 2.5 質量%のヒドロキシルアミンが含有されていた。分解ヒドロキシルアミン量は約 6.6 質量%であり、又ヒドロキシルアミンの収率は、僅かに 59 質量%である。アンモニアの低塩基性の故に、ヒドロキシルアミンの一部のみが攪拌反応器中において遊離されたに止まり、使用されたヒドロキシルアミン分の約 32 質量%は、塔底排出液中の硫酸ヒドロキシルアンモニウムとして、未転化のままストリッピングカラムから排出された。

【 0 0 5 3 】

実施例 1

硫酸ヒドロキシルアンモニウムから、向流法でアンモニアを使用して遊離ヒドロキシルアミンを得るために、これをストリッピングカラムの底部に直接的に給送し、同時に水蒸気でストリッピングすることにより硫酸アンモニア溶液からヒドロキシルアミン水溶液を分離させる場合。

【 0 0 5 4 】

710 g / h の安定化された硫酸ヒドロキシルアンモニウムを、ストリッピングカラムの頂部に直接的に給送した。3500 g / h の 1.5 バール圧水蒸気 (約 130℃) 及び同時に 631 g / h のアンモニア水を、ストリッピングカラム底部に給送した。この塔底から取り出された溶液は約 0.16 質量%のヒドロキシルアミンが含有されていた。又蒸留カラム底部から取り出された生成物には、5.35 質量%のヒドロキシルアミンが含有されていた。ヒドロキシルアミンの分解は約 3.5 質量%であり、従って、ヒドロキシルアミンの収率は約 94 質量

%であった。この向流処理の結果として、ヒドロキシルアミンは、予想に反じて、弱塩基性のアンモニアを使用したにかかわらず、ほぼ完全に転化し、同時に分離された。分解の増大は認められなかった。

【 0 0 5 5 】

結果は全く予想外であった。アンモニアは、処理条件下において極めて僅かに水溶性であるに過ぎないからである。

【 0 0 5 6 】

硫酸ヒドロキシルアンモニウムから遊離ヒドロキシルアミンを得るために、実施例 1 と同様にアンモニアを使用するが、これにより高い装荷量のカラムを使用し、僅かに化学量論的量のアンモニアを添加した場合。

【 0 0 5 7 】

1 4 2 g / h の安定化された硫酸ヒドロキシルアンモニウムを、ストリッピングカラム頂部に直接的に給送した。3 5 0 0 g / h の 1 . 5 バール圧水蒸気及び同時に 3 7 0 g / h のアンモニア水を上記ストリッピングカラムの頂部に給送した。このカラム底部から取り出された溶液には、約 1 . 7 質量 % のヒドロキシルアミン、蒸留カラム頂部から取り出された生成物には、8 . 7 質量 % のヒドロキシルアミンがそれぞれ含有されていた。ヒドロキシルアミンの分解は約 4 . 4 質量 % であり、従って、ヒドロキシルアミンの収率は約 8 2 質量 % であった。化学量論的量のアンモニアの添加及びカラム装荷量の実質的増大にかかわらず、ヒドロキシルアミン収率は、均衡値を充分上回る（対比例 2 を参照）。ストリッピングカラムの良好な設計及び適当なカラム装荷量により実質上高い転化率の達成を可能ならしめた。

【 0 0 5 8 】

実施例 3

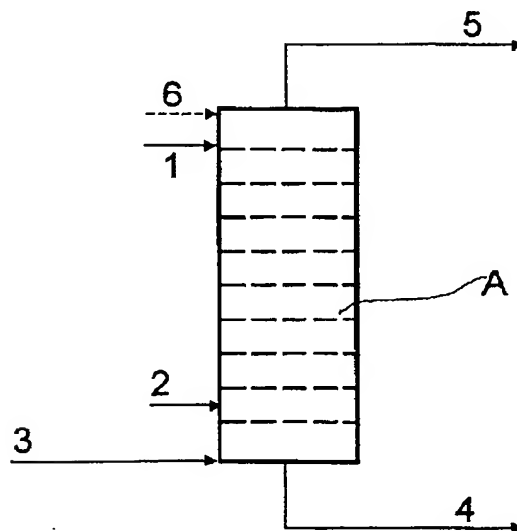
対向流法でアンモニアを使用して、硫酸ヒドロキシルアンモニウムから遊離ヒドロキシルアミンを得るために、これを直接的にストリッピングカラム底部に給送し、同時に、安定剤の不存在下に、水蒸気でストリッピングすることにより、硫酸アンモニウム溶液から、ヒドロキシルアミン水溶液を分離する場合。

【 0 0 5 9 】

実施例1の処理を、これと同様にして（ただし631g/hの代わりに541g/hのアンモニア水を使用して、反覆した。しかしながら、硫酸ヒドロキシルアンモニウム液には、安定剤を添加した。すなわち、ヒドロキシルアミンの遊離及び単離は、安定剤の完全な不存在下に行われた。ストリッピングカラム底部からの排出溶液には同じく約0.16質量%の、蒸留カラム底部からの排出液には5.2質量%のヒドロキシルアミンが含有されていた。ヒドロキシルアミンの分解量はわずか約4.4質量%に止まった。従って、ヒドロキシルアミン収率は94質量%であった。この実験結果は、ストリッピングカラム中の向流的処理、短い滞留時間により、安定剤を添加しないにもかかわらず、高い収率が達成され得ることを示す。分解率はわずかに高いという程度に止まる。

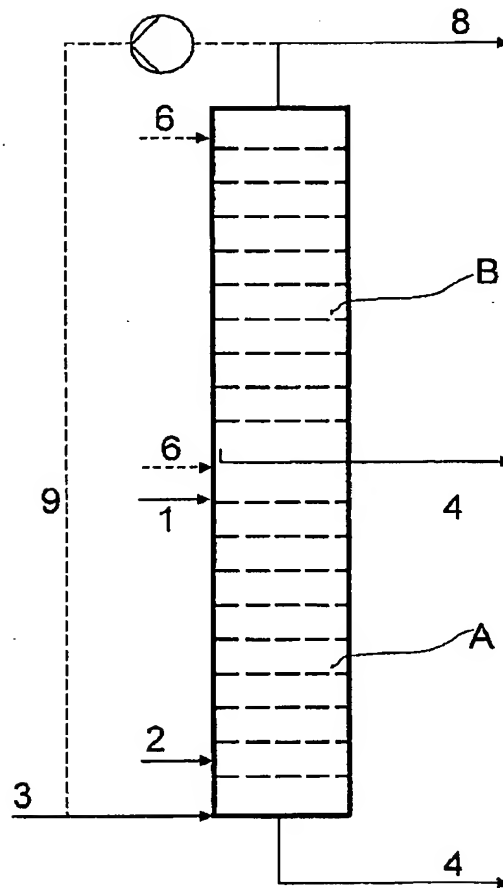
【図1】

FIG.1



【 図 2 】

FIG.2



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年2月4日(2000.2.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシルアンモニウム塩溶液を塩基で処理し、生成溶液を蒸留によりヒドロキシル水溶液と塩留分とに分離することにより遊離ヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法であって、ヒドロキシルアンモニウム塩溶液を、塩基としてのアンモニアもしくはアンモニア水で向流法により処理し、同時に水もしくは水蒸気による処理で分離を行うことを特徴とする方法。

【請求項2】 対向流処理及び蒸留による分離が、ストリッピングカラムにより行われることを特徴とする、請求項1の方法。

【請求項3】 水又は水蒸気及びアンモニア又はアンモニア水を、カラム底部に導入することにより、生成溶液を対向流法により処理することを特徴とする、請求項2の方法。

【請求項4】 ヒドロキシルアミン水溶液を、ストリッピングカラム頂部から取り出すことを特徴とする、請求項2又は3の方法。

【請求項5】 ストリッピングカラムを、5から300、ことに10から110kPaで操作することを特徴とする、請求項2から4のいずれかの方法。

【請求項6】 生成ヒドロキシルアミン水溶液を、蒸留カラムで濃縮させることを特徴とする、上記各請求項のいずれかの方法。

【請求項7】 蒸留カラムを1から200、ことに10から110kPaで操作することを特徴とする、請求項6の方法。

【請求項8】 蒸留カラム頂部から取り出した水を、必要であれば気相形態で、ストリッピングカラム底部に循環返送することを特徴とする、請求項6又は7の方法。

【請求項 9】 塩溶液から遊離ヒドロキシルアミンをストリップし、このヒドロキシルアミン溶液を濃縮する処理を、ストリップング／蒸留カラムで行うことを特徴とする、請求項 6 の方法。

【請求項 10】 濃縮されたヒドロキシルアミン溶液の除去を、塩溶液のカラム給送部分から上方の 1 ないし 3 棚段で行い、水の取り出しをカラム頂部から、塩留分の取り出しをカラム底部から行うことを特徴とする、請求項 9 の方法。

【請求項 11】 対分解安定剤を、遊離ヒドロキシルアミンを含有するすべての溶液に添加することを特徴とする、上記各請求項のいずれかの方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 98/04850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 CO1B21/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 CO1B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 22551 A (BASF AG ; BASF CORP (US); WATZENBERGER OTTO (DE); SCHNEIDER HANS MI) 26 June 1997 cited in the application see the whole document	1-11
A	US 5 266 290 A (LEVINTHAL MICHAEL L ET AL) 30 November 1993 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 1998

Date of mailing of the international search report

21/12/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04850

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9722551 A	26-06-1997	AU 1303997 A	14-07-1997
		AU 1304097 A	14-07-1997
		CA 2239253 A	26-06-1997
		CA 2239791 A	26-06-1997
		WO 9722550 A	26-06-1997
		EP 0868398 A	07-10-1998
		EP 0868399 A	07-10-1998
		HR 960599 A	28-02-1998
		HR 960601 A	30-04-1998
		NO 982847 A	17-08-1998
		NO 982849 A	19-08-1998
		US 5837107 A	17-11-1998
US 5266290 A	30-11-1993	EP 0603382 A	29-06-1994
		JP 6510517 T	24-11-1994
		WO 9401362 A	20-01-1994
		US 5472679 A	05-12-1995

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA

(72) 発明者 シュトレファー, エックハルト
ドイツ、D-68163、マンハイム、カール
ークンツ-ヴェーク、9

(72) 発明者 シェリング, ハイナー
ドイツ、D-67281、キルヒハイム、ヴァ
イゼンハイマー、シュトラッセ、1

(72) 発明者 シュナイダー, ハンス-ミヒャエル
ドイツ、D-67549、ヴォルムス、ツーム、
メルシュ、7